

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—65331

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和57年(1982)4月20日
B 01 J 23/64	1 0 4	7624—4G	発明の数 1
27/02		7059—4G	審査請求 有
27/10		7059—4G	
27/24		7059—4G	
// B 01 D 53/36	1 0 4	7404—4D	
C 01 B 31/18		6765—4G	

(全 5 頁)

⑭ 一酸化炭素の除去剤

専売公社中央研究所内

⑮ 特 願 昭55—139422

⑯ 発 明 者 似鳥泰平

⑰ 出 願 昭55(1980)10月7日

横浜市緑区梅が丘6番地2日本

⑱ 発 明 者 大西昭男

⑯ 発 明 者 岩下あゆみ

横浜市緑区梅が丘6番地2日本

横浜市緑区梅が丘6番地2日本

専売公社中央研究所内

専売公社中央研究所内

⑱ 発 明 者 石黒繁夫

⑰ 出 願 人 日本専売公社

横浜市緑区梅が丘6番地2日本

⑰ 指定代理人 日本専売公社研究開発部長

明 細 書

1. 発明の名称

一酸化炭素の除去剤

2. 特許請求の範囲

(1) 金属パラジウムあるいはパラジウム化合物と、活性二酸化マンガンとよりなる一酸化炭素の除去剤。

(2) 活性二酸化マンガンに対する金属パラジウムあるいはパラジウム化合物の重量組成比がパラジウムとして0.06から0.32の範囲である特許請求の範囲第1項記載の一酸化炭素の除去剤。

(3) パラジウム化合物がPdCl₂、Pd(NO₃)₂、PdSO₄又はPdOである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の一酸化炭素の除去剤。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、一酸化炭素を含有するガス中から常温で一酸化炭素を選択的に除去する新規な除去剤に関する。

炭素や炭素化合物の不完全燃焼によって発生する一酸化炭素(CO)は、血液中のヘモグロビンと強固に結合し血液中の酸素吸収・運搬の役割を阻害するため、頭痛・めまいなどの急性中毒症状を惹き起こし甚しくは死に至らしめる。また、長期的な暴露によっては慢性心臓疾患を喚起すると言われている。

このため、暖房器具の排ガスや喫煙による室内空気の汚染、自動車エンジン・ボイラーなどの排ガスによる大気汚染を防止したり、鉱山内での爆発事故や火災などの災害時の保安のため、COを含有するガス中のCO濃度を低減する方法の確立が強く望まれている。

これまでに提案されているCO除去方法は、

(1) 吸着剤に吸着させる (2) 吸収液に吸収させる
(3) 酸化剤あるいは酸化触媒を用いて無毒な二酸化炭素(CO₂)に変換する、の3方法に大別できる。

(1)の方法の例として、ポルフィリン金属錯体を吸着剤として用いる方法(特公昭54-22951号公報)や活性炭とモレキュラーシーブを組合せて

用いる方法（米国特許第3658069号明細書）などがあるが、前者はCOの吸着速度が比較的遅い欠点があり、また後者は吸着と同時に脱着が速かに起こり十分な除去ができないという欠点がある。

(2)の方法の例としては、塩化第一銅と塩化アルミニウム錯体のトルエン溶液にCOを吸収させるソーブ法（西ドイツ特許第1944405号、同第2414801号）や銅アンミン錯イオン溶液を用いた銅液洗浄法などが公知であるが、前者は微量の水分によってCOの吸収活性を失うこと、後者は銅(I)イオンが容易に酸化されることによってCOの吸収活性を失うという欠点があり、このため両者とも装置が大がかりになるため使用上の制約が多い。

(3)の方法の例としては、古くから二酸化マンガンを酸化第二銅を主体とした酸化触媒ホブカライトが知られており、この触媒は常温またはそれ以下の温度域でも高いCOの酸化活性を有するが、微量の水分によって容易に活性を失うため密閉して

- 3 -

剤を提供することを目的としたものである。本発明者らは、このような目的に合致するCOの除去剤について様々な検討を行った結果、金属パラジウムやパラジウム化合物を活性二酸化マンガんにコーティングないしは混合して得られる粉体が上記目的に極めてよく適合することを見出した。

すなわち、従来硫酸マンガンを $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 6\text{H}_2\text{O}$ などのマンガンの塩類の硝酸酸性あるいは苛性ソーダアルカリ性水溶液に過マンガン酸カリウムを加えることによって生ずる黒色ないし黒かっ色の沈澱を濾過後水洗・乾燥の過程を経て得られる公知のいわゆる活性二酸化マンガンを MnO_x 、 $1 < x < 2$ ）は、常温度でCOをCO₂に酸化変換する弱い活性を有しているが、このものはガス中の水分によって容易に失活する。また、金属パラジウムあるいはパラジウム化合物は、水分による失活は少ないがCOの酸化活性が低い。

本発明者等は、従来それぞれ単体では欠点があった活性二酸化マンガおよびパラジウムあるいはパラジウム化合物の両者を組み合わせることに

- 5 -

保存し、さらに使用に際しては処理すべきガスであらかじめ完全に乾燥しておかなければならないという不便がある。

一方COをCO₂に酸化させる触媒として、金属単体あるいは金属化合物が多数知られているが、それらのほとんどは活性を失う温度域が常温よりかなり高温域でありかつガス中の水分によって簡単に失活する。

わずかに白金・パラジウム等の貴金属の一部が常温でCOの酸化活性を有し、水分に対しても比較的安定して活性を持続するが、活性自体は極めて低い。

本発明は、上述した従来のCOの除去剤および除去方法の欠点、特にガス中の水分によるCO除去剤の活性の低下という欠点を解消した新しい高活性なCOの除去剤を提供せんとするものである。

すなわち、COのCO₂への酸化速度が十分に大きく、かつガス中に共存する水分の影響による酸化活性の低下が小さく、COと接触させることによって、これをよくCO₂に変換する新規なCOの除去

- 4 -

によって、相乗的にCOの酸化活性を高め、かつ相対湿度の高いガス中での酸化活性の持続性を高め、ガス中のCOを選択的にCO₂に酸化変換する顕著な効果を発揮することを見出し本発明をするに至った。

すなわち、本発明は金属パラジウムあるいはパラジウム化合物と、活性二酸化マンガとよりなる一酸化炭素の除去剤である。

パラジウム化合物と活性二酸化マンガとの組み合わせに際しては、両者の粉末を単に混合しても良く、あるいは活性二酸化マンガを $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ や PdCl_2 などの水溶性パラジウム塩類の水溶液に浸漬した後、ロータリーエバポレーター等を用いて溶媒を留去することによって活性二酸化マンガ表面にパラジウム塩類をコーティングしても良い。さらには、予めパラジウム化合物を添着させた活性炭、アルミナ、シリカゲル、ゼオライト等の担体をそのまま、あるいは水素等の還元性雰囲気中で加熱焼成した後、活性二酸化マンガと混合してもよい。後者の加熱焼成処理をしたときはパ

- 6 -

ラジウム化合物は金属パラジウムに還元された状態となる。

COに対する酸化活性の強さおよびガス中の水分に対する失活の難易度は、活性二酸化マンガとパラジウム化合物の混合比率によって異なるがこの両者を総合した効果としては重量比で活性二酸化マンガ100に対しパラジウムとして6~32好ましくは10~22の混合比が顕著な相乗効果を発現することが認められた。使用形態は、粉末としてそのまま用いても良く、CMC(カルボキシメチルセルロースナトリウム塩)やアルカリセメント等のバインダーを用いて適当な形状に成型したものでも良い。

このようにして得られた本発明の除去剤の層にCOを含むガスを通すことによって、ガス中のCOは常温でほとんど完全にCO₂に変換される。その酸化活性は同重量の市販ホブカライトを上まわるばかりでなく、パラジウム化合物と活性二酸化マンガンの組み合わせの割合によっては、室内に一週間放置してもなお60%以上の酸化活性を維持す

-7-

残液を110℃で6時間乾燥して、得られた活性二酸化マンガ28gのうちから1gずつを分け取り、PdCl₂の重量が全体のそれぞれ3・5・10・15・20・30・50%となるようにPdCl₂粉末を混合した。また別に、PdCl₂が全体の70%および90%となるようにPdCl₂を混合した。

それぞれの混合物に10mlの水を加えて20分間煮沸加熱した後、ロータリーエバポレーターを用いて水を留去した。

蒸発残渣を、更に110℃で3時間乾燥して黒色ないし黒かっ色の⁹種の粉末試料を得た。

このようにして得た粉末試料およびPdCl₂粉末、活性二酸化マンガ粉末をそれぞれ100mgばかりとり、それらをガラス管(内径6mm、長さ112mm)に充填し、グラスウールで充填物の両端を押さえた。

このガラス管にキャリアガスとしてヘリウムを毎分50mlの流速で通過させながら標準混合ガス(一酸化炭素4.97%、酸素3.93%、メタン5.83%、ヘリウム85.27%)のバルスを常温(25℃)で10

-9-

るという活性持続性の点でも著しい長所を有している。

このようなことから、本発明によるCO酸化剤はエアクリナーや防毒マスクなどに組み込んでガス中のCO除去に用いられるばかりでなく、たばこフィルターやシガレットホルダーに充填してタバコ煙中のCOの除去ないし低減に使用することができる。

以下に具体的な実施例を挙げて本発明にかかる除去剤の詳細な説明を行う。実施例中のガス濃度は、標準状態での体積パーセントである。

実施例1

30gのMnSO₄・4H₂Oを溶かした350mlの水溶液を攪拌しつつ、これに35mlの濃硝酸を徐々に加えた。

さらに、これに21gの粉末状の過マンガ酸カリウムを徐々に加えた後、攪拌を続けながら30分間放置した。

生じた黒色の沈澱を分別して母液が無色になるまで蒸留水で洗浄した。

-8-

ml与えた。

ガラス管を通過したガスを直接ガスクロマトグラフに導き、ガス組成を分析した。この操作を3回繰り返した結果を表1に示す。比較のため市販のホブカライト100mgについて同様に検定した結果を表1にあわせて示す。なお、いずれの分析の場合においてもガラス管通過前後の酸素とメタンの濃度に変化はなく、一方パラジウム含量3ないし90%の試料では、一酸化炭素の減少がみられた。このとき一酸化炭素減少分に相当するモル数の二酸化炭素のピークが新たに認められた。

表1 一酸化炭素除去率(%)

試料	酸化パラジウム含量(%)、()内はパラジウムとしての含量(%)											ホブカライト
	0 (0)	3 (1.8)	5 (2.9)	10 (4.9)	15 (7.9)	20 (12)	30 (18)	50 (30)	70 (42)	90 (54)	100 (60)	
1	1	67	87	97	98	99	100	82	82	24	0	50
2	0	63	85	98	99	98	99	82	76	18	0	53
3	0	65	85	98	98	98	99	79	68	15	0	55
平均	0	65	86	98	98	98	99	81	75	19	0	53

(注) 除去率は、除去剤通過前後のバルス中のCO量に基づいて算出した。

-10-

実施例 2

実施例 1 で用いた PdCl_2 含量の異なる本発明の除去剤およびホブカライトを 1 週間室内に放置した後、それぞれ 100 ㊦をはかりとり実施例 1 と同様にパルス中の一酸化炭素の酸化活性を検討した。その結果を表 2 に示す。

ホブカライトが完全に CO に対する酸化活性を失っていたのに対し、本発明による除去剤のうち PdCl_2 3.0 ㊦を含むものはなお高い酸化活性を維持しており、しかも検定中に活性の上昇が認められた。

表 2 一週間放置後の本発明除去剤の CO 除去率(%)

塩化パラジウム含量(㊦)、()内はパラジウムとしての含量(㊦)

パルス 回数	0 (0)	3 (1.5)	5 (2.5)	10 (5.0)	15 (7.5)	20 (10)	30 (15)	50 (25)	70 (35)	90 (45)	100 (50)	ホブ カ ライ ト
1	0	2	6	25	55	56	62	40	68	20	0	0
2	0	4	12	50	85	83	90	76	45	20	0	0
3	0	9	22	76	88	90	96	84	38	20	0	0
平均	0	5	13	50	76	76	83	67	50	20	0	0

(注) CO 除去率は、除去剤通過前後のパルス中の CO 濃度に基づいて算出した。

-11-

よび条件で混合ガスのパルスを与えたところ、一酸化炭素のピークが完全に消失してかわりに等モル相当の二酸化炭素のピークが認められた。

実施例 6

実施例 1 と同様にして調製した 1.5 ㊦の PdCl_2 を含有する本発明除去剤 5 ㊦に 5 ml の 2 ㊦ CMC 水溶液を加えて練り上げたものを 16 メッシュのふるいを用いてふるい目から押し出し、約 1 mm の粒径に成型した。これを 110℃で 4 時間乾燥した後そのうちの 300 ㊦を内径 6 mm のガラス管に充填し、両端をグラスウールで押さえた。

ガラス管の一端に吸い口をとり付け、そこに日本専売公社紙巻たばこ・商品名「マイルドセブン」のフィルター部分を除去したものを挿入した。

ガラス管の他端を自動喫煙装置にとり付け、標準喫煙条件下(1 バフ/分、2 秒/バフ、35 ml/バフ、吸い設長 30 mm)で得られた煙のうち、タール分をガラス繊維フィルターで除いた残りのガス相を非分散型赤外分光光度計で分析した。また、コントロールとしてガラスビーズ 300 ㊦を充填してガラ

-13-

実施例 3

実施例 1 と同様にして調製した 1.5 ㊦の PdCl_2 を含有する本発明除去剤 200 ㊦について実施例 1 の方法でパルス中の一酸化炭素の酸化活性を検討した。

その結果、パルス 50 回にわたってパルス中の一酸化炭素はすべて完全に二酸化炭素に変換された。

実施例 4

実施例 1 の方法で調製した活性二酸化マンガン 10 ㊦を 100 ml の 1 ㊦ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に浸漬した後、減圧下で水を留去した。

残渣を 100℃で 3 時間乾燥し、得られた黒色粉末のうちから 200 ㊦を分けとり、実施例 1 と同様の条件でパルスを与えたところパルス中の CO は完全に CO_2 に変換された。

実施例 5

PdO と実施例 1 の方法で調製した活性二酸化マンガンを重量比で 1:10 の割合で混合したものから 200 ㊦をとり、実施例 1 と同様の操作方法お

-12-

スウールで塞いだガラス管に「マイルドセブン」のフィルター部分を除去したものをとり付けて、生成する煙を同様に分析した。

この結果、本発明除去剤を用いた場合、コントロールと比較して一本目のシガレットの燃焼によって生成したガス相中の一酸化炭素の 3.8 ㊦が二酸化炭素に変換されていた。

また、引き続いて標準喫煙条件下で連続的に 10 本のシガレットを燃焼させたところ、生成した一酸化炭素の二酸化炭素への変換率は平均 20 ㊦であり、10 本目の吸煙時においてもなお本発明除去剤は CO の酸化活性を維持していた。

実施例 7

実施例 1 と同様にして調製した活性二酸化マンガン 20 ㊦を 100 ml の 3 ㊦ PdCl_2 熱水溶液に浸漬した後、水をロータリーエバポレーターで留去した。

このようにして得られた黒かっ色の粉末に 20 ml の 2 ㊦ CMC 水溶液を加えてよく練り、実施例 5 と同様にして粒径約 1 mm の本発明除去剤の顆粒を得

-14-

た。

この顆粒を110℃で3時間乾燥した後、そのうち14gをシロコファン（吸気口部を完全に覆うように取りつけたふるい（60～80メッシュ）中に充填（底面積78cm²、層厚1cm）した。別に非分散型赤外分光光度計（CO・CO₂用）によって内部の一酸化炭素および二酸化炭素を同時に測定できるように試作したチャンバー（0.2m³）を用意し、上記シロコファンを内部に据え置き、除去剤層中における空気の線速度を50cm/秒になるようシロコファンを外部からの操作で稼動できるように調整した。

次に、密閉したチャンバー内で1.5cmに切った日本専売公社紙巻たばこ・商品名「ハイライト」を燃焼させ、鎮火3分後に測定したところ、73ppmのチャンバー内一酸化炭素濃度を記録した。

直ちにシロコファンを稼動させ、チャンバー内の一酸化炭素および二酸化炭素の濃度の経時変化を調べた。

その結果、一酸化炭素濃度は10分後に54ppm

-- 15 --

30分後に37ppm、60分後に26ppmと漸減し、二酸化炭素濃度は漸増の傾向を示した。

実施例8

200mlの2.5% PdCl₂水溶液に10gの活性アルミナ（60～80メッシュ）を浸漬した後、ロータリーエバポレーターで水を留去した。残渣を内径1.5cmの石英管に詰め、300℃に加熱しながら毎分20mlの水素ガスを15分通じた。

冷却後、そのうちから100mgをはかりとり、実施例1で調製した活性二酸化マンガン100mgと混合し、合計200mgに対して実施例1と同様の条件でパルスを与えた。その結果、COのピークは完全に消失した。

以上の実施例から明らかなように、本発明の活性二酸化マンガンとパラジウムないしはパラジウム塩類から成る除去剤は、常温でガス中の一酸化炭素を効率よく除去する能力を有するとともに、たばこ煙のような多成分からなる混ったエアゾル粒子を多量に含むガスに対しても極めて有効に一

-- 16 --

酸化炭素を除去することが実証された。

田 願 人 日本専売公社

-- 17 --